

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245882

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08C 19/25

(21)Application number : 07-048014

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1995

(72)Inventor : IGUCHI YOSHINORI  
KUWATA SATOSHI

## (54) WATER-BASE SILICONE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-base silicone compsn. excellent in the adhesion to a substrate, abrasion resistance, and surface smoothness and useful for coating the surface of a rubber article by mixing specific water-base emulsions.

CONSTITUTION: This compsn. is prep'd. by mixing 10-90wt.% water-base emulsion of a linear organopolysiloxane represented by formula I (wherein R1 is a hydrocarbon group; and R2 is a hydroxyl, alkoxy, or hydrocarbon group) and having a viscosity of 10,000-20,000,000 cP at 25° C, 1-50wt.% water-base emulsion of a condensed hydrolyzate of an epoxidized dialkoxysilane represented by formula II (wherein R3 is an epoxidized org. group; and R4 and R5 are each a hydrocarbon group) and/or a condensed cohydrolyzate of dialkoxysilanes represented by formulas II and III (wherein R6 to R8 are each a hydrocarbon group), 0.5-40wt.% water-base emulsion of a condensed hydrolyzate of an aminoalkylated dialkoxysilane represented by formula IV (wherein R9 to R11 are each H or a hydrocarbon group; and R12 and R13 are each a hydrocarbon group) and/or a condensed cohydrolyzate of dialkoxysilanes represented by formulas IV and V (wherein R14 to R16 are each a hydrocarbon group), and 0.1-70wt.% water-base emulsion of a particulate silicone rubber.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3112803

[Date of registration]

22.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245882

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R R		C 0 8 L 83/04	L R R
C 0 8 C 19/25		7442-4 J	C 0 8 C 19/25	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-48014

(22) 出願日 平成7年(1995)3月8日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 井口 良範

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 桑田 敏

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

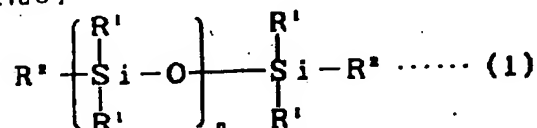
(54) 【発明の名称】 水性シリコン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ゴム物品表面に優れた耐摩耗性と表面平滑性を与えることから自動車用ウエザーストリップゴム、シールゴム、ゴムホースなどの表面コーティング剤として有用とされる水性シリコン組成物の提供。

【構成】 本発明は水性シリコンゴム組成物は第1成分としての一般式(1)

【化6】



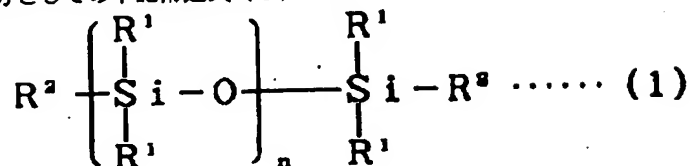
(ここにR<sup>1</sup>は炭素数1~20の1価炭化水素基、R<sup>2</sup>は水酸基、炭素数1~6のアルコキシ基、または炭素数1~20の1価炭化水素基、nは100~10,000)で示される線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液、第2成分としてのエポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物あるいは共加水分解物の水性乳濁液、第3成分としてのアミノアルキル基含有ジアルコキシシランの加水分解縮

合物あるいは共加水分解物、第4成分としてのシリコンゴム粒状物の水性乳濁液、の4成分を所定の配合比で混合してなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

\*【化1】

【請求項1】 1) 第1成分として下記構造式(1) \*



(ここにR<sup>2</sup>は1種または2種以上の炭素数1~20の1価炭化水素基、R<sup>1</sup>は水酸基、炭素数1~6のアルコキシ基、または炭素数1~20の1価炭化水素基、nは100~10,000の数)で示される、25℃における粘度が10,000~20,000,000cpである線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液、

2) 第2成分として一般式R<sup>4</sup>SiR<sup>5</sup>(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>(ここにR<sup>4</sup>はエポキシ基含有の炭素数5~20の1価の有機基、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は炭素数1~6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基)で示されるエポキシ基含有のジアルコキシシランの加水分解縮合物および/または前記エポキシ基含有のジアルコキシシランと一般式R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>Si(OR<sup>9</sup>)<sub>2</sub>(ここにR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は炭素数1~6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基)で示されるジアルコキシシランとの共加水分解縮合物の水性乳濁液、

3) 第3成分として一般式R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>N(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>[NR<sup>12</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>c</sub>SiR<sup>13</sup>(OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>(ここにR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は各々水素原子または炭素数1~6のアミノ基を含有しない1価炭化水素基、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は各々炭素数1~6のアミノ基を含有しない1価炭化水素基、a、b、cは1≤a≤6、1≤b≤6、0≤c≤3)で示されるアミノアルキル基含有のジアルコキシシランの加水分解縮合物および/または前記アミノアルキル基含有のジアルコキシシランと一般式R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>Si(OR<sup>17</sup>)<sub>2</sub>(ここにR<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は炭素数1~6のアミノ基を含有しない1価炭化水素基)で示されるジアルコキシシランとの共加水分解縮合物、

4) 第4成分としてのシリコンゴム粒状物の水性乳濁液、の4成分を混合してなり、第1成分のオルガノポリシロキサン、第2成分のジアルコキシシランの加水分解縮合物、第3成分のジアルコキシシランの加水分解縮合物、第4成分のシリコンゴム粒状物を各成分の有効成分とすると、第1~第4成分の有効成分重量が第1成分/第2成分/第3成分/第4成分=10~90重量%/1~※

※50重量%/0.5~40重量%/1~70重量%であることを特徴とする水性シリコン組成物。

【請求項2】 第1成分としてのオルガノポリシロキサンの水性乳濁液が乳化重合法により得られたものである請求項1に記載した水性シリコン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性シリコン組成物、特に下地との密着性、耐摩耗性、表面平滑性に優れたゴム物品の表面コーティング用に有用とされる水性シリコン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、各種ゴム材料の表面に耐摩耗性を付与するためには、シリコン樹脂組成物で表面処理する方法が提案されている。例えばエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとアミノ基含有シランおよび/またはシロキサンから成る組成物で表面処理する方法(特公昭60-50226号公報参照)、更に、水酸基含有ポリオルガノシロキサンとジオルガノハイドロジェンポリシロキサンを加えた組成物で表面処理する方法(特公昭54-43023号公報、特公昭56-47864号公報参照)が知られている。

【0003】

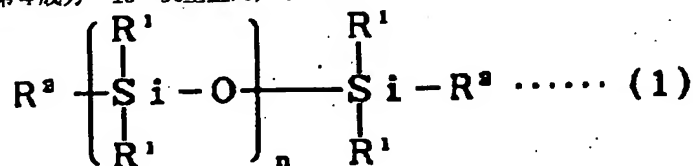
【発明が解決しようとする課題】しかし、この公知の方法ではこのシリコン組成物の下地の密着性、耐摩耗性、表面平滑性が充分なものとは云えず、これはまた溶剤希釈型の処理剤であるために、環境への影響および安全性に問題があり、この解決が求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決した水性シリコン組成物に関するものであり、これは1)第1成分として下記構造式

(1)

【化2】

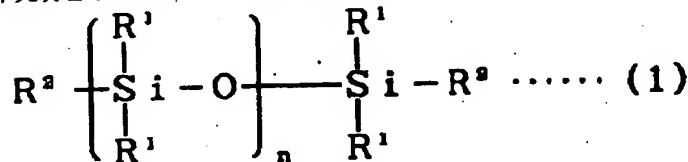


(ここにR<sup>2</sup>は1種または2種以上の炭素数1~20の1価炭化水素基、R<sup>1</sup>は水酸基、炭素数1~6のアルコキシ

シ基、または炭素数1~20の1価炭化水素基、nは100~10,000の数)で示される、25℃における粘度が10,000

～20,000,000cpである線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液、2) 第2成分としての一般式 $R^1 SiR^2 (OR^3)_2$  (ここに $R^1$  はエポキシ基含有の炭素数5～20の1価の有機基、 $R^2$ 、 $R^3$  は炭素数1～6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基)で示されるエポキシ基含有のジアルコキシシランの加水分解縮合物および/または前記エポキシ基含有のジアルコキシシランと一般式 $R^4 SiR^5 (OR^6)_2$  (ここに $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数1～6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基)で示されるジアルコキシシランとの共加水分解縮合物の水性乳濁液、3) 第3成分としての一般式 $R^7 R^8 N(CH_3)_2$ 、 $[NR^9 (CH_3)_2]_n$ 、 $SiR^{10} R^{11} (OR^{12})_2$  (ここに $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は炭素数1～6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は炭素数1～6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は $1 \leq a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 6$ 、 $0 \leq c \leq 3$ )で示されるアミノアルキル基含有のジアルコキシシランの加水分解縮合物および/または前記アミノアルキル基含有のジアルコキシシランと一般式 $R^{13} R^{14} Si(OR^{15})_2$  (ここに $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は炭素数1～6のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基)で示されるジアルコキシシランとの共加水分解縮合物、4) 第4成分としてのシリコンゴム粒状物の水性乳濁液、の4成分を混合してなり、第1成分のオルガノポリシロキサン、第2成分のジアルコキシシランの加水分解縮合物、第3成分のジアルコキシシランの加水分解縮合物、第4成分のシリコンゴム粒状物を各成分の有効成分とすると、第1～第4成分の有効成分重量が第1成分/第2成分/第3成分/第4成分=10～90重量%/1～50重量%/0.5～40重量%/1～70重量%であることを特徴とするものである。

【0005】すなわち、本発明者らは特に下地との密着\*



で示され $R^1$  はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などの炭素数が1～20の1価炭化水素基、あるいはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子あるいはエポキシ基、カルボキシ基、アミノ基などを含有する有機基で置換された1価炭化水素基などが例示されるもので、特にメチル基が好ましいものとされるものであり、 $R^2$ は水酸基、またはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブタノキシ基、ペン

性、耐摩耗性、表面平滑性の優れたゴム物品の表面コーティング用に有用とされる水性シリコン組成物を開発すべく種々検討した結果、第1成分としての上記した一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液に、第2成分としての上記したエポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、あるいはエポキシ基を含有しないジアルコキシシランとの共加水分解縮合物の水性乳濁液と、第3成分としての上記したアミノアルキル基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、あるいはアミノアルキル基を含有しないジアルコキシシランとの共加水分解縮合物、および第4成分としてのシリコンゴム粒状物の水性乳濁液を混合し、この混合物中における第1～第4成分の有効重量成分を上記した特定範囲とすれば、この水性シリコン組成物がゴム物品の表面コーティング用として有用なものになることを見出して本発明を完成した。

【0006】

【作用】本発明の水性シリコン組成物は上記したように、第1成分としての一般式(1)で示される線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液に、第2成分としてのエポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、あるいはエポキシ基を含有しないジアルコキシシランとの共加水分解縮合物の水性乳濁液、第3成分としてのアミノアルキル基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、あるいはアミノアルキル基を含有しないジアルコキシシランとの共加水分解縮合物および第4成分としてのシリコンゴム粒状物の水性乳濁液を混合してなるものである。

【0007】この第1成分としての線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液は、構造式

【化3】

キシ基、ヘキソキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、あるいは $R^1$ と同様の炭素数1～20の1価炭化水素基とされるもので、特に水酸基、メトキシ基が好ましいとされるものである。

【0008】このオルガノポリシロキサンは25℃における粘度が10,000cpより低いと耐摩耗性に劣るものとなるし、20,000,000cpより高いと均一なコーティング皮膜を得ることが難しくなるので、粘度が10,000～20,000,000cpのものとする必要があるが、これは好ましくは100,000～10,000,000cpのものとするのがよい。このようなオルガノポリシロキサンの水性乳濁液の製造は、粘度が10,000～20,000,000cpの線状オルガノポリシロキサンに乳化剤を加えて乳化することにより製造することができ

るが、粘度が100,000cp以上の場合には安定な乳濁液を得ることが難しいので、これは乳化重合により製造することがよい。

【0009】なお、この乳化重合による水性乳濁液の製造は、前記した構造式(1)で示されるシロキサン単位として $[R^d, SiO]_d$  ( $d = 3 \sim 7$ )で示されるシクロポリシロキサン、または式 $R^e-O-[R^d, SiO]_d-R^e$  (ここに $R^e$ は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基、 $e$ は1~1,000)で示されるジオルガノシランまたはジ

オルガノポリシロキサンを、乳化剤を用いて水中に乳化分散させたのち、ここに触媒を添加し重合反応を行なわせ、重合後触媒を不活化させれば容易に得ることができる。

【0010】この乳化重合に使用する乳化剤は特に制限はなく、これには例えば第4級アンモニウム塩、アルキルアミン塩等の陽イオン系乳化剤、アルキルベタイン等の両性イオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン系乳化剤、有機スルホン酸、アルキル硫酸エステル等の酸性陰イオン系乳化剤などが挙げられるが、これにはこれらの中の1種または2種以上を使用することができる。

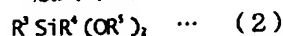
【0011】また、この触媒としては、陽イオン系乳化剤、両性イオン系乳化剤、非イオン系乳化剤を使用した場合には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメチラート、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどのアルカリ化合物が例示

されるが、有機スルホン酸、アルキル硫酸エステル等の酸性陰イオン系乳化剤は触媒としても作用するものである。なお、この触媒の不活性化には、アルカリ化合物の場合、酢酸、リン酸、塩酸、クエン酸などの酸で中和する方法が挙げられる。酸性陰イオン系乳化剤を触媒として使用した場合は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメチラート、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどのアルカリ化合物で中和する方法が挙げられる。

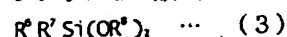
【0012】このようにして製造された線状オルガノポリシロキサンの水性乳濁液は、本願発明の水性シリコーン組成物の第1成分とされるものであるが、この第1成分の水性シリコーン組成物における有効成分濃度はそれが10重量%未満ではこれを配合するときの配合量を多くしなければならないので不経済となるし、70重量%より多いとこの第1成分の粘度が高くなって取り扱いが困難となるので、これは10~70重量%の範囲とすればよい。

【0013】この水性シリコーン組成物を構成する第2

成分としてのエポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物あるいは共加水分解縮合物の水性乳濁液は、一般式(2)



で示されるエポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物および/またはこのエポキシ基含有ジアルコキシシランと一般式(3)



で示されるエポキシ基を含まないジアルコキシシランとの共加水分解縮合物の水性乳濁液とされる。

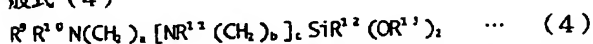
【0014】式(2)における $R^f$ は $\beta$ -グリシドキシエチル、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルなどで例示されるエポキシ基含有の炭素数5~20の1価の有機基、 $R^g$ 、 $R^h$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ 、 $R^h$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基；トリフロロプロピル基等のハロゲンアルキル基などで例示される炭素数1~6の非置換または置換のエポキシ基を含有しない1価炭化水素基で、特にメチル基、エチル基であることが好ましいものである。

【0015】このエポキシ基含有のジアルコキシシランとしては $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシランなどが代表的なものとして例示されるが、これらの加水分解はこれらのシランに酸性水溶液を添加するという公知の方法で行えばよく、これによれば脱アルコール縮合反応は容易に進行するので、その後酸を中和して生成したアルコールを留去すればよい。得られた加水分解縮合物の末端のアルコキシ基または水酸基はトリメチルシリル化を行うことにより、トリメチルシリル基としてもよい。

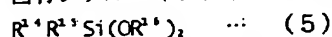
【0016】また、このエポキシ基含有のジアルコキシシランと共加水分解を行うエポキシ基を含有しないジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランなどが例示されるが、その共加水分解はエポキシ基含有のジアルコキシシランと混合後、前述と同様の方法で行えばよい。好ましくはエポキシ基含有のジアルコキシシランの配合量は全シラン中50モル%以上とすればよい。これらの加水分解縮合物はこれを界面活性剤を用いて水中に乳化分散させれば水性乳濁液とすることができる。この乳化に使用する界面活性剤には特に制限はないが、これにはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルなどの非イオン性の界面活性剤を使用することが好ましく、これらの1種または2種以上を使用すればよい。なお、この水性乳濁液中のジアルコキシシランの加水分解縮合物を有効成分とすると、有効成分濃度はこれが1重量%未満ではこれを配合するときの配合量を多くしなければならないので不経済であるし、これを70重量%より大きくするとこの第2成分の粘度が高くなって取り扱いが困難となるので、これは1~70重量%の範囲とすればよいが、この好ましい範囲は10~50重量%とされる。

【0017】本発明の水性シリコン組成物を構成する第3成分としてのアミノアルキル基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物あるいは共加水分解縮合物は、一般式(4)



で示されるアミノアルキル基含有のジアルコキシシランの加水分解縮合物および/またはこのアミノアルキル基含有ジアルコキシシランと一般式(5)



で示されるアミノアルキル基を含有しないジアルコキシシランとの共加水分解縮合物である。

【0018】この $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{11}$ は各々水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基；トリフロロプロピル基などのハロゲンアルキル基などから選択される非置換またはハロゲン置換の炭素数1~6のアミノ基を含有しない1価炭化水素基が挙げられるが、水素原子が90モル%以上で、炭化水素基が10モル%以下が好ましい。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ には $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{11}$ と同様の炭素数1~6の非置換またはハロゲン置換のアミノ基を含有しない1価炭化水素基が挙げられるが、特にメチル基、エチル基であることが好ましい。a、b、cについては、a、bが0のものはSi-N結合が加水分解を受けて目的とする加水分解縮合物が得られず、6より大きいと第3成分の特性効果としての繊維表面への密着性向上効果が低下するので $1 \leq a \leq 6$ 、 $1 \leq b \leq 6$ 、好ましくはa、bは2または3とされるもので、cは3より大きいものが工業的に合成が困難となることから $0 \leq c \leq 3$ とされるものである。

【0019】このアミノアルキル基含有のジアルコキシシランとしては $\gamma$ -(N- $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N- $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシランなどが代表的なものとして挙げられる。これらシランの加水分解は公知の方法に従えばよく、これらのシランはこれに水を添加すると脱アルコール縮合反応が容易に進行するので、その

後、生成したアルコールを留去すればよい。得られた加水分解縮合物の末端のアルコキシ基または水酸基はトリメチルシリル化を行うことにより、トリメチルシリル基としてもよい。

【0020】また、このアミノアルキル基含有のジアルコキシシランと共加水分解を行うアミノアルキル基を含有しないジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランなどが例示されるが、その共加水分解はアミノアルキル基含有のジアルコキシシランと混合後、前述と同様の方法で行えばよい。好ましくはアミノアルキル基含有のジアルコキシシランの配合量は全シラン中50モル%以上とすればよい。これらのジアルコキシシランの加水分解物は水と混合すると水に容易に溶解あるいは分散して均一な水溶液又は水性分散液となるが、この第3成分の水性分散液の均一性を改良するために、これに辛酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、マレイン酸、サルチル酸などの有機酸、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸を添加することは好ましい方法とされる。

【0021】つぎに本発明の水性シリコン組成物を構成する第4成分はシリコンゴム粒状物の水性乳濁液とされるが、このシリコンゴム粒状物はその平均粒径が0.1 $\mu$ m未満では摺動性が悪くなり、平均粒径が100 $\mu$ mより大きいと耐摩耗性が悪くなるので、平均粒径が0.1~100 $\mu$ mの範囲のもの、好ましくは1~20 $\mu$ mのものとされる。このシリコン粒状物を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させてシリコン粒状物の水性分散液としてもよいが、特に硬化性シリコンを界面活性剤を用いて水中に分散させた後、硬化させ、シリコンゴム粒状物の水性乳濁液とすることが好ましい。この硬化性シリコンの硬化は付加反応、縮合反応による硬化、紫外線硬化、などのいずれであってもよいし、この硬化性シリコンは硬化によりゴム弾性を有する固型物になるものであれば、けい素原子に結合している有機基、分子構造、分子量などは任意とされる。

【0022】この硬化が付加反応で行なわれる場合、これは1分子中にけい素原子に結合しているアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンと、1分子中にけい素原子に結合している水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、界面活性剤を用いて水中に乳化分散させたのち、白金系触媒を用いて付加反応させるものとすればよい。なお、この水性乳濁液中のシリコンゴム粒状物を有効成分とすると、この有効成分濃度はそれが1重量%未満では配合するときの配合量を多くする必要があるために不経済となり、70重量%より大きくするとこの粘度が高くなって取り扱いが困難となるので、1~70重量%の範囲、好ましくは10~60重量%の範囲とすることがよい。なお、シリコンゴム粒状物には、予め硬化性シリコー



ンに配合しておくことにより、その粒子中にオイル、シラン、有機系粉末、無機系粉末などを含有させることができる。

【0023】この上記した第1～第4成分は使用に先立って混合されるが、第1成分の線状オルガノポリシロキサン、第2成分のエポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物あるいは共加水分解縮合物、第3成分のアミノ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物あるいは共加水分解縮合物、第4成分のシリコンゴム粒状物を各成分の有効成分とすると、第1成分の有効成分量が10重量%未満では耐摩耗性の乏しいものとなるし、90重量%より多くなるとゴム表面への密着性低下して耐摩耗性が乏しいものとなり、第2成分の有効成分量が1重量%未満ではゴム表面への密着性および皮膜の硬化性が低下し、50重量%より多くなると耐摩耗性の乏しいものとなる。また、この第3成分についてはこの有効成分量が0.5%未満ではゴム表面への密着性と皮膜の硬化性が低下し、40重量%より多くなると耐摩耗性の乏しいものとなり、第4成分についてはその有効成分量が1重量%未満では表面平滑性の低いものとなり、70重量%より多くなると耐摩耗性の乏しいものとなるので、これらの配合量は有効成分量が第1成分/第2成分/第3成分/第4成分=10～90重量%/1～50重量%/0.5～40重量%/1～70重量%の範囲、より好ましくは第1成分/第2成分/第3成分/第4成分=30～80重量%/5～40重量%/1～30重量%/5～50重量%のものとするのがよい。さらに好ましくは40～70重量%/10～30重量%/3～20重量%/10～30重量%のものとするのがよい。

【0024】なお、この第1～第4成分の混合は従来公知のバドル型、鋳型などの攪拌翼を備えた混合攪拌機を用いて行えばよいが、この混合液中における有効成分の濃度はこれが1重量%未満ではゴム物品へのコーティング皮膜が薄いものとなって耐摩耗性の乏しいものとなるし、50重量%より多いものとするとき水性乳濁液の安定性が低下するので、1～50重量%の範囲とすることがよいが、これは好ましくは10～30重量%とすることがよく、必要に応じて水で希釈することが好ましい。

【0025】この第1～第4成分からなる水性シリコン組成物は下地との密着性、耐摩耗性、表面平滑性の優れたゴム物品の表面コーティング用に有用とされるが、この水性シリコン組成物により表面コーティングされるゴム材料としては、天然ゴム、EPDM、SBR、クロロプレンゴム、イソブレン-イソプレンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられ、これらゴム材料からなるゴム物品の形態はスポンジ状、ソリッド状などのいずれでもよい。ゴム物品への表面コーティング方法としては、前記第1成分～第4成分の混合液をハケ塗り、スプレーコート、ロールコート、ディップコート、ナイフコートなどの方法により塗布した後、室温あるいは加温乾燥により皮膜の硬化を行えばよく、この際の硬化皮膜の膜厚は

0.1～10μmの範囲、好ましくは0.5～5μmとすることがよく、このように処理されたゴム物品はその表面が耐摩耗性、表面平滑性の優れたものとなるので、自動車用ウエザーストリップ材料、Oリング、ガスケット、各種パッキンなどのシール材料、ゴムホース材料として有用とされる。

【0026】なお、この表面コーティングにおいて皮膜の硬化を促進させるために、この組成物中にジブチルすずジラウレート、ジオクチルすずジラウレート、ジブチルすずジアセテート、オクチル酸すず、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩を配合すること、さらに本発明の効果を損なわない範囲内において、必要に応じてカーボンブラック、フッ素樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、アクリル樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、ナイロン樹脂粉末、グラファイト粉末、各種有機あるいは無機顔料、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、シリコンオイルなどを前記組成物に配合することは任意とされる。

【0027】

【実施例】つぎに本発明で使用される水性シリコン組成物を構成する第1～第4成分の調製例および実施例、比較例をあげるが、例中における粘度は25℃における測定値を示したものであり、例中におけるゴム物品表面の耐摩耗性、表面平滑性の評価方法はつぎの方法による測定結果に基づくものである。

【0028】(耐摩耗性の評価) EPDM製スポンジゴム(10mm×150mm、厚さ2mm、硬度(JIS A) 36、比重0.63)を図1に示した耐摩耗性試験装置の紙やすりA A 80番で表面研磨ガラスセル(線接触、線幅5mm)を用い、スラスト荷重350gをかけて、摩擦速度: 60往復/分、摩擦ストローク: 70mmの条件で往復摩擦したときに、ゴム表面が削れるまでの摩擦回数を測定する。

(表面平滑性の評価) 上記と同様の EPDM製スポンジゴム(10mm×150mm、厚さ2mm、硬度(JIS A) 36、比重0.63)の2個を銅板(50mm×50mm)に図2に示したように貼りつけ、これを図3に示した動摩擦係数測定装置を用いて荷重1kgをかけて、引張速度100mm/分の条件でガラス板との間の動摩擦係数を測定した。

【0029】(調製例1…第1成分-1の調製) オクタメチルシクロテトラシロキサン245gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、10%のラウリル硫酸ナトリウム水溶液 35gと10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 35gを加えてホモキサーを用いて6,000rpmで攪拌したところ、W/O型からO/W型に転相が起り、増粘が認められたが、さらに10分間攪拌を継続した。ついで2,000rpmで攪拌を行ないながら水376gを加え、300kg/cm<sup>2</sup>の高圧ホモジナイザーに通したところ、安定なO/W型エマルジョンが得られた。

【0030】つぎに、このエマルジョンを攪拌装置、温度計、還流冷却器を備えた容量1リットルのガラスフラ



スコに移し、50°Cで12時間反応させたのち、25°Cで24時間熱成してから10%炭酸ナトリウム水溶液9gを添加し、pH 6.8に中和したところ、線状オルガノポリシロキサンを35%含有する均一な白濁状の外観を呈する水性乳濁液（第1成分の1）が得られた。この水性乳濁液の1部にイソプロピルアルコールを加えてエマルジョンを破壊したのち、シロキサンを抽出し、105°Cに設定した熱風循環恒温槽内で30分間乾燥し、粘度を測定したところ、これは1,070,000cSを示した。

【0031】（調製例2…第1成分-2の調製）オクタメチルシクロテトラシロキサン294gとヘキサメチルジシロキサン0.3gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌混合し、10%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液35gと10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液35gを加えて6,000rpmで攪拌したところ、W/O型からO/W型に転相が起り、増粘が認められたが、さらに10分間攪拌を続けた。ついで2,000rpmで攪拌を行ないながら水327gを加え、300kg/cm<sup>2</sup>の高圧ホモジナイザーに通したところ、安定なO/W型エマルジョンが得られた。

【0032】つぎに、このエマルジョンを攪拌装置、温度計、還流冷却器を備えた容量1リットルのガラスフラスコに移し、50°Cで12時間反応させたのち、25°Cで24時間熱成してから10%炭酸ナトリウム水溶液9gを添加し、pH 6.9に中和したところ、線状オルガノポリシロキサンを42%含有する均一な白濁状の外観を呈する水性乳濁液（第1成分の2）が得られた。この水性乳濁液の1部にイソプロピルアルコールを加えてエマルジョンを破壊したのち、シロキサンを抽出し、105°Cに設定した熱風循環恒温槽内で30分間乾燥して粘度を測定したところ、これは120,000cSを示した。

【0033】（調製例3…第1成分-3の調製）オクタメチルシクロテトラシロキサン210gとヘキサメチルジシロキサン1.5gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌混合し、10%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液35gと10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液35gを加えて6,000rpmで攪拌したところ、W/O型からO/W型に転相が起り、増粘が認められたが、さらに10分間攪拌を続けた。ついで2,000rpmで攪拌を行ないながら水410gを加え、300kg/cm<sup>2</sup>の高圧ホモジナイザーに通したところ、安定なO/W型エマルジョンが得られた。

【0034】つぎに、このエマルジョンを攪拌装置、温度計、還流冷却器を備えた容量1リットルのガラスフラスコに移し、50°Cで12時間反応させたのち、25°Cで24時間熱成してから10%炭酸ナトリウム水溶液9gを添加し、pH 6.8に中和したところ、線状オルガノポリシロキサンを30%含有する均一な白濁状の外観を呈する水性乳濁液（第1成分の3）が得られた。この水性乳濁液の1

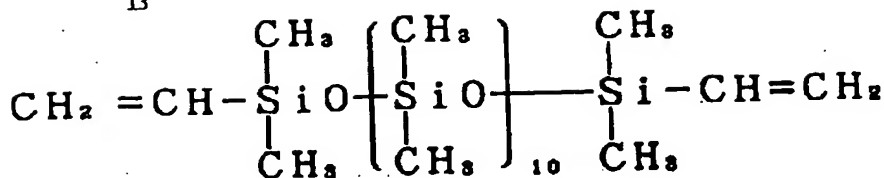
部にイソプロピルアルコールを加えてエマルジョンを破壊したのち、シロキサンを抽出し、105°Cに設定した熱風循環恒温槽内で30分間乾燥し、その粘度を測定したところ、これは1,200cSという値を示した。

【0035】（調製例4…第2成分-1の調製）塩酸（濃度35%）2g、脱イオン水190gを攪拌装置、滴下装置、温度計、還流冷却器を付けた容量1リットルのガラスフラスコに仕込み、50°Cで攪拌下にγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン270gを3時間に渉って滴下し、滴下終了後プロピレンオキサイドで中和し、昇温しながら反応系を減圧して生成したエタノールを留去し、100°Cで30分間減圧操作を続けたのち、冷却すると共に常圧にもどしたところ、加水分解縮合物が得られた。ついで、この加水分解縮合物315g、ポリオキシエチレン（付加モル数=85モル）ノニルフェニルエーテル30g、水70gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて6,000rpmで攪拌混合したところ、増粘が認められたが、さらにそのままで2,000rpmで攪拌を行ないながら水285gを加え、これを300kg/cm<sup>2</sup>の高圧ホモジナイザーに通したところ、水性乳濁液（第2成分-1）が得られた。この有効成分量は45.0重量%である。

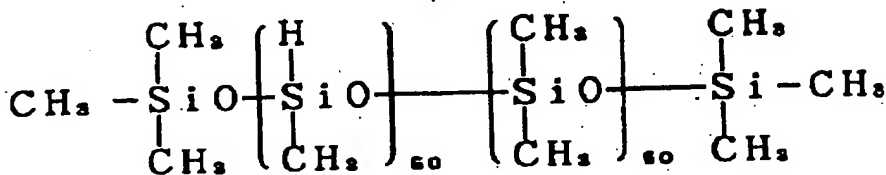
【0036】（調製例5…第3成分-1の調製）γ-(N-β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン500gを攪拌装置、滴下装置、温度計、還流冷却器を付けた容量1リットルのガラスフラスコに仕込み、室温にて攪拌下に脱イオン水135gを30分間に渉って滴下し、滴下終了後、昇温しながら反応系を減圧し、生成したエタノールを留去した。ついで、55~60°Cにおいて30分間減圧操作を続けたのち、冷却するとともに常圧へもどして反応を終了させ、得られた加水分解縮合物105gを水595gを仕込んだ容量1リットルのガラスフラスコに室温にて投入し、30分攪拌したところ、この水溶液（第3成分-1）が得られた。このものの有効成分含有量は15.0重量%である。

【0037】（調製例6…第3成分-2の調製）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン500gを攪拌装置、滴下装置、温度計、還流冷却器を付けた容量1リットルのガラスフラスコに仕込み、室温にて攪拌下に脱イオン水170gを30分間に渉って滴下し、滴下終了後、昇温しながら反応系を減圧し、生成したエタノールを留去し、55~60°Cにおいて30分間減圧操作を続けたのち、冷却するとともに常圧へもどして反応を終了させ、得られた加水分解縮合物105gを水595gを仕込んだ容量1リットルのガラスフラスコに室温にて投入し、30分攪拌したところ、この水溶液（第3成分-2）が得られた。このものの有効成分含有量は15.0重量%である。

【0038】（調製例7…第4成分-1の調製）式【化4】



で示される、粘度が10cSのメチルビニルシロキサン280g \*【化5】  
と式 \*



で示される、粘度が200cSのメチルハイドロジェンポリシロキサン90gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌混合したのち、ポリオキシエチレン（付加モル数=9モル）オクチルフェニルエーテル3g、水70gを加えて6,000rpmで攪拌を継続したところ、転相が起り増粘が認められたが、さらにそのまま2,000rpmで攪拌を行ないながら水295gを加えたところ、O/W型エマルジョンが得られた。

【0039】について、このエマルジョンを攪拌装置の付いたガラスフラスコに移し、室温で攪拌下に塩化白金酸-オレフィン錯体のトルエン溶液（白金含有量0.05%）1gとポリオキシエチレン（付加モル数=9モル）オクチルフェニルエーテル1gの混合物を添加し、12時間反応を行ったところ、乳濁液（第4成分-1）が得られた。この乳濁液中の粒子の平均粒径をコールターカウンター（コールターエレクトロニクス社製）を用いて測定したところ4μmであり、この乳濁液の数qを室温乾燥したところ、弾性のある白色のゴム粉末が得られた。この有効成分含有量は50重量%である。

【0040】（調製例8…第4成分-2の調製）前記した調製例6におけるO/W型エマルジョン作成時に使用したポリオキシエチレン（付加モル数=9モル）オクチルフェニルエーテル3gを0.5gとしたほかは調製例6

と同様に処理したところ、乳濁液（第4成分-2）が得られたので、この分散液中の粒子の平均粒径をしらべたところ13μmであり、この乳濁液の数qを風乾したところ、弾性のある白金のゴム粉末が得られた。この有効成分含有量は50重量%である。

20 【0041】実施例1~7

前記した調製例で得た第1成分~第4成分を表1に示した配合組成で混合して表面処理剤組成物としての水性シリコーン組成物を調製し、これらをEPDM製スポンジゴム（厚さ2mm、硬度(JIS A) 36、比重0.63）の表面に刷毛で塗布し、150℃に調節した熱風循環式恒温槽内に2分間放置して表面処理を行ったところ、硬化皮膜の膜はそれぞれ1~3μmの範囲内であった。

30 【0042】について、ここに得られた表面処理済みのスポンジゴムの摩耗試験を行ない、スポンジゴムの表面が削れるまでの摩擦回数を測定して耐摩耗特性の評価を行なうと共に、その動摩擦係数を測定してその表面平滑性の評価を行なったところ、つぎの表1に示したとおりの結果が得られ、これらはいずれも皮膜の密着性、耐摩耗性、表面平滑性についてすぐれた結果を示した。

【0043】

【表1】

実 施 例 5a			1	2	3	4	5	6	7
配 合 量 (g)	第 1 成分	第 1 成分- 1	32.0	35.6	27.4	32.0	0	32.0	32.0
		第 1 成分- 2	0	0	0	0	26.7	0	0
	第 2 成分 - 1	8.0	5.3	10.7	5.3	7.1	8.0	8.0	
		第 3 成分	第 3 成分- 1	8.0	5.3	10.7	16.0	10.7	0
	第 3 成分- 2		0	0	0	0	0	8.0	0
	第 4 成分	第 4 成分- 1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	0
		第 4 成分- 2	0	0	0	0	0	0	8.0
	水			44.0	44.8	43.2	48.7	47.5	44.0
有 効 成 分 比	第 1 成分	56	54	48	56	56	56	56	
	第 2 成分	18	12	24	12	18	18	18	
	第 3 成分	6	4	8	12	8	8	8	
	第 4 成分	20	20	20	20	20	20	20	
磨 擦 回 数 (回)			4,500	4,500	4,000	2,000	2,500	4,000	4,000
動 摩 擦 係 数			0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.5	0.4

## 【0044】比較例1～6

前記した調製例で得た第1成分～第4成分を表2に示した配合組成で混合して表面処理剤組成物としての水性シリコーン組成物を調製し、これらを用いて実施例と同じ方法でスポンジゴムの表面処理を行ない、得られた表面処理済みのスポンジゴムについての摩擦試験および動摩擦係数を測定したところ、つぎの表2に併記したとりの結果が得られた。

【0045】すなわち、比較例1のように第1成分のシリコーンの粘度が低いもの、比較例5のように第1成分\*

の添加量が少ない場合、または比較例6のように第1成分の添加量が多い場合には、いずれも密着性、耐摩耗性、表面平滑性の乏しいものになること、また比較例2のように第4成分の添加量が少ないものでは表面平滑性の乏しいものになること、さらに比較例3のように第2成分の添加量が少ないもの、また比較例4のように第3成分の添加量が少ないものでは皮膜にべたつきがあり、実用に適さないものであることが確認された。

## 【0046】

## 【表2】

比較例 5a			1	2	3	4	5	6
配合量 (g)	第 1 成分	第 1 成分 - 1	0	40.0	32.0	32.0	4.6	52.0
		第 1 成分 - 3	37.8	0	0	0	0	0
		第 2 成分 - 1	8.0	9.8	0.2	10.7	19.8	1.3
	第 3 成分 - 1	8.0	10.7	32.0	0.4	41.3	4.0	
	第 4 成分 - 1	8.0	0.2	8.0	8.0	12.0	1.2	
	水		38.7	88.3	27.8	48.9	28.3	41.5
	有効成分比	第 1 成分	56	70	55	55	8	91
第 2 成分		18	22	0.5	24	31	3	
第 3 成分		6	8	24	0.3	31	3	
第 4 成分		20	0.6	20	20	30	3	
摩 擦 回 数 (回)			1,000	2,000	※	※	500	100
動 摩 擦 係 数			1.0	1.1	※	※	1.0	1.3

(注) ※べたつき大のため供試せず

## 【0047】

【発明の効果】本発明は水性シリコーン組成物に関するものであり、この組成物でコーティングされた物品にはその表面が耐摩耗性、表面平滑性の優れたものとなるので、これのものは自動車用ウエザーストリップ材料、Oリング、ガスケット、各種パッキンなどのシール材料、ゴムホース材料として有用とされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ゴム物品表面の耐摩耗性試験装置の斜視図を示

したものである。

【図2】動摩擦係数測定用サンプルの斜視図を示したものである。

【図3】ゴム物品表面の動摩擦係数測定装置の縦断面図を示したものである。

【符号の説明】

1…スポンジゴム

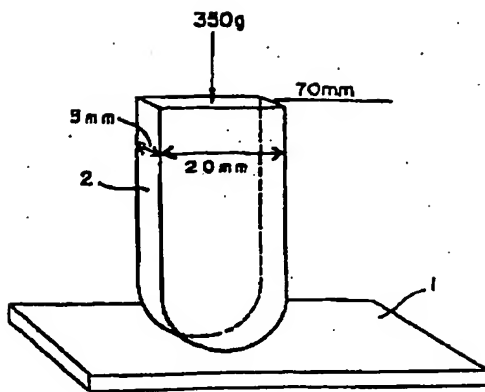
2…摺りガラス

3…銅板

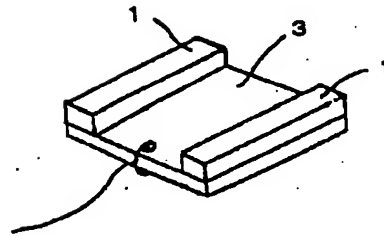
4...ガラス板

17

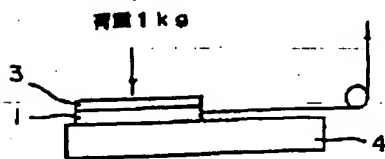
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**